Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Studien über das Anthochlor

(II. Mitteilung)

Von

Dr. Gustav Klein

Assistent am Pflanzenphysiolgischen Institut der Wiener Universität

Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Wiener Universität
Nr. 161 der zweiten Folge

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1921)

In der ersten Mitteilung[1] wurde eine Gruppe wasserlöslicher gelber Blütenfarbstoffe, die sogenannten Anthochlore, studiert, ihre nahen Beziehungen zu den eigentlichen Flavonen einerseits, den Anthokyanen andrerseits gezeigt und ihre Natur als eine eigenartige Gruppe von Flavonderivaten wahrscheinlich gemacht. Nun sollen noch in Ergänzung einige hieher gehörige, bisher ihrer Stellung nach fragliche Blütenfarbstoffe und Anthochlore aus Blüten und Blättern behandelt werden. In einer folgenden Mitteilung werden die Resultate der im Gang befindlichen makrochemischen Untersuchungen einiger Vetreter mitgeteilt werden.

Untersuchung einiger bisher fraglicher Blütenstoffe.

Acaciablüten.

Schon Hildebrand[2] fand in den Zellen der gelben Blüten von *Acacia floribunda, Benthami, imbricata* und *dealbata* dunkelgelbe, flüssige Massen, die vom dünnen, farblosen Zellsaft räumlich getrennt erscheinen. Auch Prantl[3] gibt in der

---

[1] Klein G., Studien über das Anthochlor, I. Mitt., Sitzber. d. Akad. d. Wiss., Bd. 129, Jg. 1920, 7. u. 8. Heft.

[2] Hildebrand F., Anatomische Untersuchungen über die Farben der Blüten. Jahrb. f. wiss. Bot., 1863, Bd. 3, p. 64.

[3] Prantl K., Notiz über einen neuen Blütenfarbstoff. Bot. Ztg. 1871, Jg. 29, p. 425.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Korolle und in den Staubfäden von *Acacia falcata* in den Epidermiszellen farblose Vakuolen und davon getrennt gelbe Massen an, die sich beim Kochen mit Wasser oder bei Zusatz von Alkohol lösen und über die Zelle verteilen. Er betonte, daß in diesen gelben Vakuolen ebenso wie in den farblosen anderer Arten Gerbstoff enthalten sei.

Ich selbst untersuchte wiederholt die gelben Blüten von *Acacia retinoides* und *falcata*, die lichtgelben von *A. rostellifera* und die farblosen von *A. mollissima*. In der gelben Korolle von *A. retinoides* und *falcata* findet man fast in jeder Zelle (die Korollblätter haben nur eine bis wenige Zellschichten) einen gelben Ballen mit konvexen Flächen durch die Schmalseite der gestreckten Zellen und zu beiden Seiten farblosen Zellsaft oder den Ballen an einer Seitenfläche, den übrigen Zellinhalt farblos. Die ganz jungen Zellen sind von einem homogenen gelben Zellsaft erfüllt. Die gelbe Farbe stammt vom Anthochlor. Es zeigt die typischen Löslichkeitsverhältnisse, gibt mit Lauge orange- bis blutrote und mit konzentrierter Schwefelsäure orange- bis weinrote Farbe. In der farblosen Korolle von *A. rostellifera* findet man in den meisten Zellen des Basalteiles je eine große festweiche Kugel bis zu zwei Dritteln der Zelle mit farblosem, stark lichtbrechendem Inhalt, im Mittelstück verstreut in den Zellen eine bis zwei Kugeln, ein Drittel des Zellraumes einnehmend, an der Spitze in den meisten Zellen je einen kleinen Tropfen in einer Zellecke. In den Filamenten sieht man meist die Zelle mit gelbem Saft erfüllt, in der Mitte eine farblose bikonvexe Vakuole oder zwei abgerundete farblose Vakuolen in den Zellecken und dazwischen gelben Saft (Fig. 1). *A. mollissima* hat farblose Korolle und Filamente, nur die Antheren sind gelb. Hier ist die Verteilung der lichtbrechenden Vakuolen viel durchsichtiger. In Korolle und Filamenten ist die Substanz fast in jeder Zelle im farblosen, dünnflüssigen Zellsaft in Form von schönen Kugeln, im oberen Teil der Filamente sind die ganzen Zellen davon erfüllt. Das Fruchtknotengewebe enthält am meisten, sowohl in der Wand wie in den Samenanlagen.

Wir finden also zwei Substanzen, das Anthochlor und die farblose, lichtbrechende Masse, manchmal in der Zelle im selben Ballen, manchmal nur eine von beiden, je nach Organ und Art verschieden. Es war nun interessant zu untersuchen, ob diese Substanz nur auf das Blütengewebe beschränkt oder auch sonst in der Pflanze zu finden sei. Das Anthochlor ist nur in der Blüte. Dabei zeigte sich der farblose Stoff bei allen untersuchten Formen auch in den Blütenstielen, Blättern, Blattstielen und den jungen Stammpartien. Ältere Stammteile standen mir nicht zur Verfügung. Die Verteilung in diesen chlorophyllführenden Organen wird erst bei Behandlung mit den später zu besprechenden Reagentien deutlich sichtbar. Im Blütenstiel enthalten die Substanz viele Zellen des Markes und der primären Rinde. Im Stamm liegt sie innerhalb des Gefäßbündelringes markwärts in einer Zone verstreuter Zellen und in der primären Rinde gegen die Peripherie, spärlicher auch im Weichbast. Bei *mollissima* enthält die Epidermis zahlreiche große Köpfchenhaare, die in den Zellen häufig eine Kugel der Substanz führen.

Die typisch bilateral gebauten Blätter von *A. retinoides* und *rostellifera* zeigten in der beiderseitigen Assimilationsschicht Tropfen und Klumpen, überdies in dem ziemlich farblosen Blattinnern einzelne Idioblasten, manchmal in Reihen (Fig. 4). Bei *A. mollissima* ebenfalls in einzelnen Zellen des Grundgewebes, des Palisadenparenchyms und an den Blatträndern, speziell aber in den Zellen um das Gefäßbündel in Form einer Scheide und in den Epidermis-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

zellen über dem Hauptgefäßbündel, mehr an der Unter- als an der Oberseite des ziemlich isolateral gebauten Blattes.

Die chemischen Eigenschaften dieser lichtbrechenden zähflüssigen Substanz ließen sich an gelben Blütenteilen nicht verfolgen, da das gleichzeitige Reagieren des Anthochlors in derselben Zelle stört, wohl aber gelang es leicht an der farblosen Korolle von *A. rostellifera* und besonders *mollissima*.

Konzentrierte Salzsäure färbt zitrongelb, läßt aber die Kugeln intakt, ja härtet sie, Salpetersäure löst orangerot. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die ganze Zelle purpurviolett, nach einigen Stunden blutrot. 50% Lauge gibt purpurviolette bis tiefblaue Färbung, besonders am Grunde der Korolle und im Fruchtknoten.

Bei dem Reichtum der *Acacia*-Arten an Gerbstoffen, speziell Katechugerbstoffen, lag es nahe, in der Substanz Gerbstoffe oder Katechuglukotannoide zu vermuten und auf diese zu prüfen.

5% wässerige Eisensulfatlösung färbt diffus himmel- bis schwarzblau, auf Zusatz von Lauge rotviolett. 5% ätherische Eisensulfatlösung (um die Kugeln ungelöst zu erhalten) färbt die Klumpen dunkelbraun. Osmiumsäure gibt den Kugeln in der Korolle erst lichtblaue, dann stahlblaue, schließlich schwarze oder lichtbraune - graubraune - schwarze Farbe (Fig. 2). Gelegentlich sieht man in einer blauen Kugel viele schwarze Körnchen, nach Stunden auch in den Filamenten grauschwarze Häufchen (Fig. 3). 5% Ammoniak schlägt dunkelgelbbraune Klumpen nieder. Natriumwolframat bildet gelbbraune Kugeln. Saures oder neutrales Bleiacetat erzeugt gelbliche Körnchen oder gelbbraune Klumpen. Silbernitrat bildet teilweise schwarze Kugeln.

Millon'sches Reagens schlägt gelbbraune bis braunschwarze Kugeln nieder. Vanillinsalzsäure färbt in einigen Stunden Korolle und Fruchtknoten karminrot. Paradimethylaminobenzaldehyd, das von Joachimowitz[1] benutzte, charakteristische Reagens auf Glukotannoide fixiert und färbt in wenigen Minuten die Kugeln rotviolett mit steigender Intensität in Filament, Korolle und Fruchtknoten, der tief violettpurpurn tingiert ist.

Mit diesem Reagens und Osmiumsäure läßt sich die Verteilung der Substanz auch in den chlorophyllhaltigen Geweben sehr schön überblicken. Alle angewandten Gerbstoff- und Glukotannoidreaktionen fielen also positiv aus. Nun gibt es zwar kein Unterscheidungsmittel zwischen Phloro- und Katechuglukotannoiden; wenn man aber bedenkt, daß für die Mimosoiden im allgemeinen, speziell die *Acacia*-Arten schon längst neben Tanninen ein hoher Katechingehalt erwiesen ist, liegt es nahe, die hier gefundenen Gerbstoffe, deren Glukotannoidnatur gezeigt wurde, als Katechuglukotannoide anzusprechen. Interessant ist die Form, die Verteilung in der Zelle und ganz besonders das Zusammenvorkommen von wasserlöslichem Anthochlor (Flavonkörper) mit dem ebenfalls leicht löslichen Gluko-

[1] Joachimowitz M., Ein neues Reagens auf Phloroglucin, Katechin und ihre Derivate, sowie über die Verbreitung derselben im Pflanzenreich. Biochem. Zeitschr., 82. Bd., 1917, p. 324.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

tannoid in derselben Zellvakuole, da durch Freudenberg[1] die nahe Verwandtschaft der Katechine mit den Flavonen dargetan wurde.

Erwähnt sei noch, daß diese Gerbstoffprodukte typische Aldehydreaktion geben. Schiff'sches Reagens löst die Kugeln und gibt in den betreffenden Zellen eine diffus rotviollette Färbung. Manchmal bleiben die Kugeln in dieser Farbe erhalten und heben sich von den nach einigen Stunden durch das freigewordene Fuchsin schwach rot gefärbten Membranen schön ab. Das von Willstätter[2] angewandte spezifische Formaldehydreagens (Schiff'sches Reagens + HCl. 1 : 1) zeigt die Kugeln erst rotbraun, nach 10 Minuten, besonders bei Luftzutritt, tiefblau, später blaugrün, eine Erscheinung, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Helichrysin.

Schon in der ersten Mitteilung hatte ich betont, daß das von Rosoll[3] gefundene Helichrysin kein vereinzelt dastehender, spezifischer Farbstoff gewisser *Helichrysum*-Arten sei, sondern auf Grund der Angaben von Rosoll und eigenen Voruntersuchungen zu den Anthochlorfarbstoffen der *Dahlia*-Gruppe gehöre. Nur besitzt er die Eigentümlichkeit, daß er, ähnlich wie das Anthochlor von *Eriogonum umbellatum*, in den ausgewachsenen Blütenblättern, deren Zellen frühzeitig absterben, in der Membran adsorptiv gespeichert wird. Ich war nun bestrebt, den Werdegang des Farbstoffes vom ganz jungen Köpfchen bis zum ausgewachsenen zu verfolgen.

In den jungen, schon zitrongelben Köpfchen von *Helichrysum foetidum* sind die Epidermiszellen der Involukralblätter von homogen gelbem Saft erfüllt, ebenso die Zellen der Staubfadenhaare, während die Staubfäden Karotin führen. Der gelbe Zellsaft gibt mit Lauge orangegelbe, mit konzentrierter Schwefelsäure orange- bis blutrote Färbung. In den offenen Blütenköpfchen sind die Zellen bereits leer, nur die Membranen intensiv gelb und geben dieselben Reaktionen wie früher der gelbe Zellsaft. Ein klares Bild geben die großen Köpfe von *Helichrysum bracteatum*, das in den Gärten in allen Farben von Weiß, Gelb, Rosa und Rot gezogen wird. Bei den gelben sind die jüngsten Blütenköpfchen bis zu 3 *mm* farblos, sie geben aber schon bei der Reduktionsprobe rosenrote Färbung; also müssen bereits flavonartige Vorstufen vorhanden sein. Im 4 *mm* hohen Köpfchen sind die äußersten Deckschuppen schon gelb, vielfach auch orangerot angelaufen, ebenso die Spitzen der Köpfchen. Die inneren Blättchen sind alle noch farblos. Bei Behandeln mit Methylenblau (1 : 10.000) in 10% Salpeterlösung (blaue Plasmolyse) zeigen sich noch alle Zellen lebend; im untern Teil, bis zu einem Drittel von der Insertionsstelle des Blütenbodens, ganz intakt, gegen die Spitze das Plasma schon teilweise geschrumpft, der Kern noch sichtbar, die Außenseite noch jünger als die Innenseite. Im 8 *mm* langen Köpfchen sind die oberen Drittel bis Hälften der Involukralblätter schon tot,

---

[1] Freudenberg K., Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Gerbstoff-Forschung. Die Naturwissenschaften, 8. Jg., 1920, p. 903. — Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin 1920.

[2] Willstätter R. und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.

[3] Rosoll A., Beiträge zur Histochemie der Pflanze. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. 89, Jg. 1884, p. 138.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

die unteren Teile lebend. Was an der Knospe belichtet ist, ist braunrot angelaufen, alles andere farblos, in den toten gefärbten Zellen sitzt der Farbstoff schon in der Membran. In noch größeren Knospen sind nur mehr die Basalteile lebend, alles aber schon zitrongelb gefärbt. Bei den offenen Blütenständen geben die intensiv gelb gefärbten Involukra und die gefiederten Staubfadenhaare mit Lauge purpurviolette, mit konzentrierter Schwefelsäure feuerrote Farbe.

Erwähnt sei noch, daß im Querschnitte der jungen wie der alten Involukra die Außenmembran der inneren (oberen) Epidermis eine stark lichtbrechende, bikonvexe Linse vorstellt, die den Farbstoff stark gespeichert zeigte (auch sämtliche Innenwände sind mit dem Farbstoff infiltriert). Bei Zusatz von starker Lauge quillt die verdickte, lichtbrechende Membran stark auf, erfüllt die Zelle, hebt die flache Papille und dehnt sie in eine Spitze aus. Die äußere (untere) Epidermis ist allseits verdickt, besonders stark nach außen, und quillt bei Laugenzusatz gleichmäßig auf. Die dazwischenliegenden fünf bis acht Zellschichten sind dünnwandig, alle aber intensiv gelb gefärbt. Diese Membraneigentümlichkeiten dürften wohl für das Verhalten bei der Quellungsbewegung bestimmend sein.

Die weitere chemische Untersuchung des gelben Membranfarbstoffes ergab folgendes:

Die tiefgelbe alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat eine tief ziegelrote Bleiverbindung, ebenso der Eisessigextrakt nach Neutralisieren mit Ammoniak. Die Fällung ist fast quantitativ und besteht aus roten Körnchen und Schollen, aber auch gelben Drusen und Sphäriten. Aus dem Bleiniederschlag löst Eisessig fast nur den Farbstoff, während die Verunreinigungen infolge Schwerlöslichkeit ihrer Bleisalze ungelöst bleiben.

Die rotbraune Eisessiglösung läßt beim langsamen Abdunsten gelbe Tropfen fallen, die zu gelben Nadelbüscheln und Sphäriten werden. Auch der mit 4% Schwefelsäure aus dem Bleiniederschlag freigemachte Farbstoff krystallisiert in gelben Nadeldrusen. Der Farbstoff ließ sich aber auch in intaktem Zustand krystallisieren. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum bei 50 bis 60° eingeengt und noch heiß mit der gleichen Menge kalten Wassers übergossen, wobei der Farbstoff zum größten Teil in großen gelben Kugeln ausfällt. Der Niederschlag wurde in wenig heißem Methylalkohol aufgenommen und mit der doppelten Menge Äther geschüttelt; es scheidet sich ein tiefbrauner Sirup ab, der sich nach einigen Tagen in lauter gelbe, beiderseits zugespitzte Nadeln verwandelt (Fig. 5). Der noch in Lösung befindliche Farbstoff fällt nach Abgießen des Äthers beim Ausbreiten in dünner Schicht in wenigen Minuten als gelbe Kugeln. Diese geben, wie die Nadeln, mit Schwefelsäure rosenrote, mit Lauge purpurviolette bis tiefblaue Lösung, zeigen also das gleiche Verhalten wie die Anthochlorkrystalle von *Linaria vulgaris*. Ein anderes krystallisiertes Produkt wurde aus der Eisessiglösung durch Fällen mit Äther und Neutralisieren des Sirups mit Ammoniak in Form von rotbraunen, mächtigen Sphärokrystallen, bei wenig Ammoniak als gelbe Nadelbüschel und Schollen erhalten.

Die Hydrolyse gelang am besten durch Kochen der alkoholischen Lösung 1 Viertelstunde lang und folgendes Verdünnen mit

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Wasser, wobei das in Alkohol lösliche Aglykon vollständig als rotbraune Körnchenmasse, teilweise auch als Schollen und Nadeldrusen ausfällt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln und Büschel liefern.

Schließlich gelang auch die Reduktion des gelben Farbstoffes zu einem roten Produkt, während Rosoll nur zu einer farblosen Lösung reduzieren konnte. Die salzsaure Lösung wird mit Zinkstaub und Magnesiumband farblos, wenn man aber gleichzeitig kühlt, rosa. Viel schöner gelingt die Reduktion nach Noack.[1] Die wässerige Lösung wurde mit Amylalkohol ausgeschüttelt, dieser unter Abkühlen bis zur Rosafärbung reduziert, dann vom Zink abgegossen und mit Salzsäure am Wasserbade erhitzt. Dabei nimmt die Lösung eine tief rosenrote bis rotviolette Farbe an und stimmt auch sonst mit den Anthochlorreduktionsprodukten überein.

Safflorgelb.

Auch die Farbstoffe von *Carthamus tinctorius*, die bisher nicht krystallisiert werden konnten, wurden weiter untersucht, freilich an altem, getrocknetem Material, da mir frisches nicht zugänglich war. Der wasserlösliche gelbe Farbstoff, das Safflorgelb, dessen allgemeine Anthochloreigenschaften schon früher[2] gezeigt wurden, gibt bei der Hydrolyse der essigsauren Lösung mit 20% Schwefelsäure einen orangegelben Aglykonniederschlag, der, in Alkohol gelöst, beim Abdunsten lauter rötlichgelbe Sphärokrystalle in recht reiner Form ausfallen läßt. Der Eisessigextrakt gibt mit dem halben Volumen konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade nach 10 Minuten sehr lange, gelbe, besenförmig und flechtenartig gekrümmte Krystallbüschel, nach 30 Minuten schwarzbraune Sphärokrystalle. Bleiacetat bildet eine orangerote Fällung; diese wurde mit 4% Schwefelsäure gespalten, die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und abfiltriert; nach einigen Wochen hatten sich schillernde lichtbraune Plättchen entwickelt, an denen orangebraune lange Nadeln und dunkle Drusen hafteten. Wird die saure Lösung mit Alkali neutralisiert, so fallen mächtige Klumpen, aus hunderten gelbbraunen Sphärokrystallen bestehend, fast quantitativ aus. Die wässerige Lösung gibt endlich mit Ammoniak (2:1), am Wasserbade eine halbe Stunde behandelt, einen gelb-rot-grün schillernden Niederschlag von schönen gelben Nädelchen und Kugeln. Die Reduktion zu einem roten Produkt gelang freilich mit diesem alten Material nicht mehr.

---

[1] Noack K., Untersuchungen über den Anthokyonstoffwechsel auf Grund der chemischen Eigenschaften der Anthokyangruppe. Zeitschr. f. Bot., 1918, p. 574 bis 576.

[2] Klein G., I. Mitt., l. c.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Schließlich noch einiges zur chemischen Stellung des

Safranfarbstoff.

Die orangefarbigen Narben von *Crocus sativus* führen in allen Zellen einen orangeroten Farbstoff im Zellsaft gelöst,[1] neben fettem Öl, in dem er unlöslich ist;[2] im getrockneten Zustand im Zellinhalt und der Membran. Auch andere Safranarten führen einen ähnlichen Farbstoff in den Narben und, was besonders interessant ist, zwei Scrophalarineen, *Lyperia crocea*[2] und *Gardenia grandiflora*.[3] eine Iridacee, *Tritonia aurea*, und eine Rubiacee, *Fabiana indica* (chinesische Gelbschoten).[4] Soviel über diesen Farbstoff geschrieben wurde, sowenig Sicheres ist bekannt, so verschieden die Anschauungen. Der Farbstoff, das Crocin, ist in Wasser, in verdünnten Säuren und verdünntem Alkohol mit gelber bis orangeroter Farbe leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Äther und den anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Färbekraft ist sehr groß (1 : 200.000 färbt noch deutlich gelb). Konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure färben vorübergehend indigoblau, dann violett, rot und schließlich braun; ähnlich färbt Brom.

Bei der Hydrolyse entsteht Zucker (Dextrose) und ein wasserunlöslicher Farbstoff, das Crocetin, das in Alkohol leicht löslich ist. Das Crocin ist also ein Glykosid. Außerdem liegt im Gewebe auch ein ätherisches Öl in ziemlicher Menge, das Safranöl, das als Terpen erkannt wurde. Das Crocetin zeigt dieselben Farbenreaktionen wie sein Glykosid. Das Crocin konnte bisher nicht krystallisiert werden, wohl aber das Crocetin.

Zufolge seiner stark sauren Natur bildet es mit anorganischen und organischen Basen Verbindungen, die teilweise gut krystallisieren. So konnte Decker[5] das Ammoniumsalz, Pfyl und Scheitz[6] dieses, das Brucin-, Coniin- und Chininsalz krystallisiert darstellen, später Decker[7] das Kalium- und Natriumsalz, eine Anilin-, Pyridin- und Chinolinverbindung. Auch die Erdalkalimetalle geben hellgelbe, die Schwermetalle dunkelgelbe, orange bis braune Niederschläge der entsprechenden Metallverbindung. Die von älteren Forschern aufgestellten Formeln besagen nichts, da sie an unreinem, amorphem Material durchgeführt wurden. Die letzten Analysen von Decker ergaben für Crocetin die Formel $C_{10}H_{11}O_2$, was aber noch immer mit entsprechender Reserve aufzunehmen ist, da auch dieses Material noch verunreinigt erscheint. Er hat neben den genannten auch andere Derivate, z. B. das Acetylprodukt, dargestellt, aber nicht analysiert.

Tunmann[8] versuchte mikrochemisch die angeführten krystallisierten Verbindungen darzustellen, als ergänzende Charakteristika für die bisher allein gebrauchten Farbenreaktionen. Er erhitzte etwas Narbenpulver mit dem entsprechenden Reagens. Dabei wird der Farbstoff gespalten und das freiwerdende Crocetin gibt dann die Verbindungen mit den verschiedenen Basen. Er erhielt so das Kali- und Natriumsalz, die Strychnin- und Coniin- und schließlich eine Anilinverbindung, die relativ leicht in großen rotbraunen Sphäriten krystallisiert. Diese Reaktion bezeichnet

---

[1] Molisch H., Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel. Fischer, Jena, 1891.

[2] Möller, Nahrungs- und Genußmittel. Berlin, 1905.

[3] Molisch H., Mikrochemie der Pflanze. II. Aufl. Jena, 1921, p. 272.

[4] Die genannten Pflanzen standen mir leider zu einer Untersuchung nicht zur Verfügung.

[5] Decker Fr., Über den Farbstoff im Safran. Chem. Ztg. 1906, p. 18.

[6] Pfyl B. und Scheitz W., Über krystallisierte Salze des Safranfarbstoffes. Dissertation München. Ref. Chem. Ztg. 1906, p. 299.

[7] Decker Fr., Beiträge zur Kenntnis des Crocetins. Arch. d. Pharm., 1914, Bd. 252, p. 139.

[8] Tunmann O., Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. XVI. Über den Nachweis des Crocetins. Apoth. Ztg., Berlin 1916, Bd. 31, p. 237.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Tunmann als die beste Methode des Crocetinnachweises. Auf Grund der Wiederholung dieser Reaktionen kann ich die makrochemische Darstellung der Salze nur bestätigen. Sie gelingt mit jüngerem Material ziemlich leicht und gut, die mikrochemische ist jedoch weniger befriedigend, da sie mit älterem Material meist gar nicht gelingt und überdies Tage zur Krystallbildung notwendig sind. Am besten gelingt entschieden die Anilinverbindung, die ich aber immer in langen Nadeln und nicht in Sphäriten erhielt (Fig. 6).

An eigenen Befunden sei betont, daß das Crocin krystallisiert erhalten werden konnte. Frische Handelsware von Crocusnarben wurden im Exsikkator bei 80° getrocknet, verrieben, zweimal mit Petroläther zur Entfernung von Fetten etc. extrahiert, der Farbstoff mit Alkohol ausgezogen und mit 2 Vol. Äther und 1 Vol. Petroläther ausgeschüttelt und stehengelassen. Der dicke rotbraune Sirup, der sich sofort ausscheidet, ist in einigen Tagen teilweise zu einer schwarzroten Krystallmasse erstarrt, die sich unterm Mikroskop aus tiefroten mächtigen Drusen, Sphäriten und federförmig angeordneten Nadelbüscheln zusammengesetzt zeigt (Fig. 7). Auch im Gewebe viele Jahre alten Narbenmaterials konnte ich in jeder Zelle orangegelb gefärbte Schollen und Klumpen mit deutlich krystallinischem Verhalten finden.

Sowohl das Crocin wie das Crocetin lassen sich zu farblosen Körpern reduzieren. Der wässerige Extrakt wie die amylalkoholische Ausschüttelung werden mit Natriumsulfit, Zinkstaub-Magnesium und noch schneller mit Natriumamalgam und Salzsäure farblos. Die filtrierte farblose Lösung, mit Salzsäure gekocht, wird wieder gelb. Eine rote Reduktionsstufe konnte ich nicht erhalten. Vielleicht gelingt sie mit dem Farbstoff frischer Narben. Bei der Ausschüttlung zeigt Crocin das typische Verhalten vieler Anthochlorfarbstoffe. Die salzsaure Lösung gibt an Amylalkohol den Farbstoff ab, nach der Hydrolyse läßt sich der ziegelrote Crocetinniederschlag leicht mit Amylalkohol ausschütteln und geht mit Soda wieder in die wässerige Schicht über.

Die Frage, in welche Gruppe von Stoffen das Crocin einzureihen sei, ist noch offen. Weiss[1] und Kayser[2] hielten es dem Verhalten bei der Hydrolyse entsprechend für ein Glykosid. Schüler[3] bestritt dies und bezeichnete das Crocin als Phytosterinester der Stearin- und Palmitinsäure. Er wurde aber durch die vorhandenen Fettsäuren und -alkohole irregeführt, und Decker[4] zeigte, daß der Farbstoff mit Fetten nichts zu tun habe. Hilger[5] meinte, daß der Farbstoff mit Zucker und Öl in Bindung sei. Decker nimmt wieder Beziehungen zum Safranöl an, also zu den Terpenen, da auch das gereinigte Crocetin nach Erwärmen mit Natronlauge den charakteristischen, kampferartigen Geruch des Safranöles gibt. Ausschlaggebend erscheint diese Tatsache wohl nicht, wenn man bedenkt, wie zähe gerade ätherische

[1] Weiss B., Über den Farbstoff des Safrans. Journ. f. prakt. Chem., 101. 1867, p. 65.

[2] Kayser R., Über im Safran vorhandene Substanzen. Ber. d. d. chem. Ges., 1884, 17. Jg., p. 2228.

[3] Schüler O., (Diss. München, 1899); Ref. Botan. Zentr., *87*, 152, 1901.

[4] Decker Fr., Beiträge zur Kenntnis des Crocetins, l. c.

[5] Hilger, Chem. Zentr., 1900, II, p. 576.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Öle festgehalten werden und schon in Spuren am starken Geruch erkennbar sind. Es liegt da die Annahme nahe, der Farbstoff sei noch mit Spuren von Terpen verunreinigt gewesen, was um so verständlicher ist, da beide Stoffe in derselben Zelle zusammen vorkommen und das Terpen am Farbstoff adsorptiv festgehalten werden muß. Dazu wäre eine wasserlösliche, glykosodische Terpenverbindung recht merkwürdig.

Von botanischer Seite wurde der Farbstoff auf Grund der Farbenreaktionen meist mit den Carotinoiden in Zusammenhang gebracht. Kohl[1] vermutet, daß der Safranfarbstoff aus Carotin und β-Xanthophyll (Anthochlor) bestehe. Tunmann[2] betont, daß die carotinartigen Reaktionen auf Beziehungen zu diesem deuten und sagt: »Ich glaube, man wird diese Ansicht auch noch nach dem Erscheinen der Decker'schen Arbeit aufrechterhalten können, auch wenn das Crocin in glykosidischer Bindung ist.« Er selbst konnte weder auf Grund der Löslichkeit noch mit der Kalimethode ein Carotin nachweisen, sondern erhielt mit letzterer Methode nur die gelben Krystalle von Kaliumerocetin, die sich in Wasser leicht lösten. Auch Czapek[3] nimmt unleugbare Beziehungen des Crocins zu den carotinartigen Lipoiden an, die sich in der indigoblauen Schwefelsäurereaktion zeigen. Soviel ist sicher, daß der Farbstoff kein Carotin und auch kein echtes »Lipochrom« (Chromatophorenfarbstoff) ist, was auch Tunmann feststellte. Man müßte denn mit Tswett[4] eine »biologische Gruppe von Lipoiden annehmen, deren Angehörige nicht immer Kohlenwasserstoffe sein müssen«.

Bei der Prüfung der von Wisselingh[5] zusammengestellten Reaktionen auf Carotinoide konnte ich feststellen, daß nur die Farbenreaktionen mit H_2SO_4, HNO_3 und Br positiv ausfallen, negativ die Proben mit Jodjodkali, Jodchloralhydrat, Antimonchlorür, Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid in Salzsäure, negativ auch alle Krystallisationsmethoden, die Kali- und die Säuremethode, die Resorcin- und die Phenolprobe. Weder der Narbenextrakt, noch das extrahierte Gewebe zeigen Carotinoid, nur die Pollenkörner, wie auch Tunmann angibt. Nun ist zu betonen, daß die Blaufärbung mit den bekannten Reagentien für die Carotinoide nicht spezifisch ist; es gibt ja auch Bixin,[6] das sicher kein Carotin ist, eine typische Blaufärbung und Kosniewski und Marchlewski[7] verweisen auf den von Pechmann aus Benzoylacrylsäure dargestellten Farbstoff, der spektral und durch die Blaufärbung dem Carotin ähnelt, ohne chemisch natürlich etwas damit gemein zu haben.

Es will mir nun scheinen, daß eine Einreihung eines Stoffes in eine chemische Gruppe nur auf Grund einer nicht eindeutigen Farbenreaktion, wenn alles andere dagegen spricht, sehr fraglich

---

[1] Kohl F. G., Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig, 1902.

[2] Tunmann O., Beiträge etc., l. c.

[3] Czapek Fr., Biochemie der Pflanzen. II. Aufl., I. Bd., 1913, p. 807.

[4] Tswett M., Über den makro- und mikrochemischen Nachweis des Carotins. Ber. d. d. botan. Ges., 1911, Bd. 29, p. 630 ff.

[5] v. Wisselingh C., Über die Nachweisung und das Vorkommen von Carotinoiden in der Pflanze. Flora, 1915, N. F. Bd. XVII, p. 371.

[6] Perkin A. G., Journ. Chem. Soc., 101, 1912, p. 1538.

[7] Kosniewski und Marchlewski, Anzeig. Akad., Krakau, 1906, p. 81.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ist. Gegen die Carotinnatur spricht vor allem die Wasserlöslichkeit, die Glykosidnatur, der Säurecharakter des Aglykon und das damit zusammenhängende Vermögen, mit Basen Salze zu bilden. Dazu kommt das charakteristische Verhalten bei der Ausschüttelung gegen Salzsäure, Amylalkohol und Soda, die leichte Reduktionsfähigkeit und die Art der Krystallisation des intakten Farbstoffes. All das spricht aber dafür, daß das Crocin der so vielseitigen Gruppe der wasserlöslichen Flavonabkömmlinge nahesteht. Bei genügend Material könnte schon die Kalischmelze allein einigen Aufschluß geben.

Anthochlor in Frucht, Blatt und Stengel.

So wie die Anthokyane keine spezifischen Blütenfarbstoffe sind, da sie für viele Früchte, Blätter, Stengel und sogar Wurzeln typisch erscheinen, so konnte ich auch in einigen Fällen das Vorkommen von Anthochlor in Frucht, Blatt und Stengel nachweisen.

Citrus.

Die zitrongelbe Fruchtschale von Citrus zeigt an dünnen Querschnitten in der noch nicht ganz reifen Frucht die Epidermis homogen gelb, an älteren den Zellsaft farblos, im Plasma deutlich gelbe Tropfen und Körner, an reifen Früchten die Zellen leer mit einer gelben Kugel oder mehreren Körnern (wohl der geschrumpfte und tingierte Protoplast), die Kutikularschicht intensiv gelb. Die darunterliegenden fünf bis sechs Schichten führen in den Zellen gelbe Körnchen (in jüngeren Stadien noch Tröpfchen). Auf diese folgen farblose Schichten, die gegen das Innere immer mehr Hesperidin führen. Die Zellen und die Ölbehälter zeigen homogenen gelben Zellsaft, bisweilen auch gelb angefärbte ölige Tropfen. Die Zellen um die Spaltöffnungen sind dicht gelbkörnig. Die frische Schale gibt mit Lauge orange, mit Schwefelsäure orangegelbe Färbung, die nach einiger Zeit in Rotbraun übergeht. Hansen,[1] der den Farbstoff zuerst untersuchte, gibt neben einigen Löslichkeitsverhältnissen nur braune Farbe mit Schwefelsäure an, was aber auf die Verkohlung bei zu starker Säure oder auf die Farbenreaktion des reichlich vorhandenen Hesperidins zurückzuführen ist, wie ich mich selbst überzeugte. Die gelben Körnchen und Klumpen lösen sich in den genannten Reagentien in den gelben Farbentönen, ein Beweis, daß man es nicht mit Karotinen zu tun hat.

Bei Behandeln mit kaltem, destilliertem Wasser erhält man eine trübe, schwach lichtgelbe, mit heißem eine tiefgelbe, klare Lösung, ebenso mit kaltem Leitungswasser. Verdünnte Salzsäure löst lichtgelb, Natriumacetat zitrongelb, Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig tiefgelb. Nach dem Ausziehen erscheinen die Schalenstücke meist noch lichtgelb, da sich der Farbstoff in der Kutikula und den tieferen Schichten nur schwer löst.

Amylalkohol und Äther lösen nichts, die Schale bleibt tiefgelb. Schnitte durch die so behandelten Schalen zeigen den Farbstoff in Tropfen, manchmal zu Sphärokrystallen erstarrt, das Hesperidin in mächtigen Nadelbüscheln.

---

[1] Hansen A., Die Farbstoffe der Blüten und Früchte. Verh. d. phys. med. Ges. zu Würzburg, N. F. Bd. 18, Nr. 7, 1884.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die wässerige, salzsaure Lösung gibt, mit Amylalkohol ausgeschüttelt, den Farbstoff vollständig an diesen ab, die wässerige Schichte ist farblos. Mit Natriumcarbonat geht der Farbstoff wieder mit dunkelgelber Farbe in die wässerige Lösung über.

Die amylalkoholische Schicht nimmt bei Reduktion mit Zinkstaub und Magnesium in salzsaurer Lösung eine rosenrote Färbung an.

Bei der Hydrolyse mit verdünnter Säure fällt ein brauner Niederschlag, bestehend aus tiefgelben Körnchen und Stäbchen, die gegen Amylalkohol dasselbe Verhalten zeigen wie alle anderen Anthochlore. Starke, kalte Salz- und Schwefelsäure geben einen Niederschlag von tiefgelben Körnchen und Sphärokrystallen. Bleiacetat fällt aus der wässerigen Lösung gelbe Körnchenaggregate, die, in Eisessig gelöst, nach einiger Zeit schöne gelbe Nädelchen und orange Sphärokrystalle geben.

Die Löslichkeitsverhältnisse, die Farbenreaktionen, das rote Reduktionsprodukt, das Verhalten gegen Amylalkohol und bei der Hydrolyse zeigen eindeutig, daß der Citrusfarbstoff ein Flavonderivat ist und in die Gruppe der Anthochlorfarbstoffe gehört. Neu ist das Übergehen des Farbstoffes beim Reifen in zähflüssige und feste Form.

Apfelschale.

Entgegen der Zitronenschale enthalten die tiefgelben Schalen mancher Apfel- (z. B. gelber Edelapfel) und Birnensorten ebenso wie die intensiv gelbe Schale vom Quittapfel kein Anthochlor, sondern in den vier bis sechs äußersten Schichten feine, gelbe Körnchen, die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne bis tiefblaue Farbe zeigen und sich dadurch als Chromoplasten zu erkennen geben. Trotzdem enthält der lichtgelbe Saft reichlich Flavonstoffe, da bei der Reduktion des salzsauren gelblichen Extraktes der Schalen immer die charakteristische Rotfärbung auftritt. Nun hat schon Tswett[1] durch Salzsäure-Formol aus Apfelschalenextrakt (näheres wird nicht angegeben) »künstliches Anthokyan« erhalten, das in vielen Eigenschaften (z. B. Farbenumschlag) mit dem natürlichen übereinstimmt, in manchen freilich, z. B. Unlöslichkeit in Wasser, nicht.

Er nimmt an, daß es vielleicht aus vorhandenen tannoiden Stoffen entstanden sei. Er erhielt aber auch mit Birnen, Bananen, weißen Korollblättern von Rosen und Zyklamen ähnliche rote Produkte, dagegen nicht mit dem Mesophyll von Blättern, Stammknollen und Wurzeln.

---

[1] Tswett M., Beiträge zur Kenntnis der Anthokyane. Über künstliches Anthokyan. Biochem. Zeitschr. 1913, Bd. 58, p. 225 ff.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Auch die anthokyanähnlichen Stoffe, die Peche[1] mit Kalilauge-Formol aus »eisengrünenden Gerbstoffen« verschiedener Rosaceen erhielt, gehören hieher. Shibata[2] machte darauf aufmerksam, daß man es hier mit Flavonkörpern zu tun haben könnte, wiewohl die genannten Forscher schon ohne Reduktion rote Stoffe erhielten. Noack[3] aber überprüfte die Verhältnisse mit den von Willstätter[4] für die Anthokyane gegebenen Methoden. Er stellte in den Extrakten sowohl von Apfelschnitzeln (Tswett) wie von Quittenblättern (Peche) eine farblose Anthocyanidinpseudobase fest, die mit Salzsäure allein schon in die rote Form übergeht, daneben aber auch eine gelbe wasserlösliche Oxydationsstufe, also Flavonderivate, die dem Anthochlor entsprechen.

Er betonte aber auch,[5] daß die Grünfärbung mit Eisenchlorid nicht nur ein Merkmal einer Gerbstoffgruppe (besser würde es wohl heißen: mancher Gerbstoffe[6]) ist, sondern auch einer Reihe von Flavonderivaten, und zeigte dies an Beispielen. Nun muß wohl zugegeben werden, daß auch Gerbstoffe, speziell die Katechine, künstlich und natürlich rote Produkte (Gerbstoffrote, Phlobaphene) liefern; diese sind aber in Wasser und Alkohol unlöslich. Andrerseits sind gerade die Katechine mit den Flavonen sehr nahe verwandt.[7] All dies führt aber zu dem Schlusse, daß die roten Produkte der genannten Forscher aus Flavonderivaten, und zwar anthochlorähnlichen Stoffen, entstanden seien.

Blätter und Stengel.

Auch in diesen Organen konnte Anthochlor festgestellt werden, freilich nur bei Pflanzen, deren Blüten Flavonderivate, Anthochlor oder Anthokyan führen. Die Blätter und Blütenstiele der tiefgelb blühenden *Dahlia*- und *Anthirrhinum*-Arten sind bleichgrün, die jüngeren gelbgrün gefärbt; an Querschnitten, deutlich nur in der Epidermis, und wässerigen Extrakten kann man das Anthochlor feststellen, das freilich nicht so konzentriert vorliegt wie in der Blüte. Auch in den Blättern von orange- und rotblühenden Varietäten dieser Pflanzen konnte ich Anthochlor nachweisen. Im gelben Blütenschaft und den bleichgrünen Blättern von *Reseda lutea* und

---

[1] Peche K., Über eine neue Gerbstoffreaktion und ihre Beziehung zu den Anthokyanen. Ber. d. d. bot. Ges., 1913, Bd. XXXI, p. 462.

[2] Shibata, K., Untersuchungen über das Vorkommen und die physiologische Bedeutung der Flavonderivate in Pflanzen. I. Mitt. The Botanical Magazine, Vol. XXIX, Juli 1915, p. 123.

[3] Noack K., l. c., p. 561.

[4] Willstätter und Mitarbeiter, Liebigs Annalen, 401, 1913; 408, 1915; 412, 1916.

[5] Noack K., l. c., p. 624.

[6] Freudenberg K., l. c.

[7] Freudenberg K., l. c. p. 905.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

luteola findet man nicht nur das für diese Pflanzen charakteristische Flavon Luteolin, sondern auch sein wasserlösliches Derivat, ein Anthochlor, das neben Luteolin in den Blüten vorhanden ist und diese gelb färbt.

In all diesen Fällen konnte leicht die Reduktion zu roten Verbindungen durchgeführt werden, die das charakteristische Verhalten gegen Salzsäure, Amylalkohol, Natriumacetat etc. zeigten.

Schon Combes[1] erhielt aus den grünen Blättern von *Ampelopsis hederacea* und *Ligustrum* einen gelben, wasserlöslichen Stoff, der sich nach der Reduktion wie Anthokyan verhielt. Noack[2] bestätigte das Vorkommen dieses Stoffes neben einer Anthocyanidinpseudobase. Er selbst konnte bei im Dunkeln gehaltenen Pflanzen von *Polygonum compactum* in den Blättern neben einer Pseudobase die Anreicherung eines gelben, wasserlöslichen Flavonfarbstoffes nachweisen, der als »Anthokyanoxydationsprodukt« bei der Reduktion wieder roten Farbstoff liefert. Er fand ihn auch in normalen Blättern dieser Pflanze, mit Anthocyanidin vikariierend, ebenso bei *Polygonum virginianum* und *Rumex scutatus*. Der Zusammenhang dieser Farbstoffe mit den gleichzeitig vorhandenen Flavonen (Rutin etc.) ist auf der Hand liegend. Ebenso fand er eine gelbe »Oxydationsstufe« in den Blättern der rotblühenden *Paeonia officinalis* und der gelbblühenden, Anthochlor führenden *Paeonia Wittmanniana*. Bei der Entrötung der jungen Blätter nimmt der gelbe Farbstoff zu, in manchen gelbgrünen Blättern dieser Varietät ist er reichlicher vorhanden als in grünen, auch bei der herbstlichen Rötung von August angefangen nimmt er zu. Er wird mit Salzsäure tiefgelb, bei der Reduktion rot, ist also ein Anthochlor.

Es war nun interessant, daß auch in den herbstlich gelb verfärbenden Blättern vieler Pflanzen wasserlösliche, gelbe Farbstoffe festgestellt worden waren. Kohl[3] fand in goldgelben Blattvarietäten, z. B. von *Sambucus nigra foliis luteis*, und herbstlich gelben Blättern, nicht aber in etiolierten, bei Kochen mit Wasser gelbe Lösungen, die mit Lauge orangegelb wurden und die er mit Tschirch[4] β-Xanthophyll nannte (darunter verstand Tschirch die wasserlöslichen, gelben, seit Prantl Anthochlor genannten Farbstoffe).

Auch Macchiati[5] gewann aus den Blättern von *Euonymus japonica* einen wasserlöslichen, gelben Farbstoff in Krystallen, den er Xanthophyllidrin nannte. Tswett[6] zeigte, daß im herbstlichen Laub nur mehr geringe Mengen der normalen Lipochrome vorhanden seien, daß die herbstlichen Farbstoffe von den normalen verschieden seien und schreibt ihnen eine Rolle beim Zustandekommen des Gesamteffektes der Färbung zu. Auch er stellte wasserlösliche, gelbe Stoffe dar. Schon vorher hatte Staats[7] mit Alkohol aus Herbstlaub intensiv gelbe Extrakte gewonnen, die mit Lauge rotbraune, wasserlösliche Niederschläge gaben. Aus wässerigem Alkohol konnte er die Kaliverbindung von Linden- und Buchenherbstgelb in schönen rotgelben Nadeln erhalten, die er Autumnixanthin nannte.

Ich konnte mich nun überzeugen, daß in den herbstlich gelbwerdenden Blättern, z. B. von *Acer*, *Tilia* und *Phascolus*, neben Carotinen ein wasserlöslicher, gelber Farbstoff enthalten ist. Das-

---

[1] Combes, Compt. Rend. *153*, 1911, p. 886; *157*, 1913, p. 1002, *1454*; 158, 1914, p. 272.

[2] Noack K., l. c., p. 616.

[3] Kohl F. G., l. c., p. 94.

[4] Tschirch A., Der Quarzspektroskop und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen. Ber. d. d. bot. Ges., 1896, Bd. XIV.

[5] Macchiati, Gaz. chim. ital., *16*, 1886, p. 231, Malpighia I., 1887, p. 478.

[6] Tswett M., Über das Pigment des herbstlich vergilbten Laubes. Ber. d. d. bot. Ges., 26. Jahrg., 1908, p. 94.

[7] Staats G., Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 28, 1895, p. 2807.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

selbe zeigen die im Laufe der Vegetationsperiode bei ungünstigen Witterungsverhältnissen vergilbenden und die nach dem Verfahren von Molisch[1] künstlich zum Vergilben gebrachten Blätter der genannten Pflanzen. Der gelbe Farbstoff gibt mit Schwefelsäure tiefgelbe, mit Lauge orangegelbe und bei Reduktion schön rosenrote Farbe. Damit ist auch das Auftreten von Anthochlor bei der herbstlichen Verfärbung und beim Vergilben der Blätter gezeigt.

In der ersten Mitteilung wurde das ziemlich häufige Vorkommen von wasserlöslichen gelben Blütenfarbstoffen, ihre Flavonnatur und ihr gleichzeitiges Vorkommen mit den eigentlichen schwachgelben, wasserunlöslichen Flavonen *(Ruta, Reseda)* einerseits, ihr vikariierendens Vorkommen mit Anthokyanen andrerseits gezeigt. Hier wurde das Vorhandensein von Anthochlor in Frucht, Blättern und Stengeln festgestellt und ihr Zustandekommen beim Vergilben und bei der herbstlichen Gelbfärbung der Blätter dargetan.

Nun konnte Shibata[2] zeigen, daß farblose, beziehungsweise schwachgelbe, wasserlösliche Flavonglykoside ein regelmäßiger Zellbestandteil der Epidermis von oberirdischen Organen fast aller Pflanzen sind, und ferner, daß im Herbst rötende Blätter schon im Sommer reich an Flavonen sind. Diese Tatsachen legen den Schluß nahe, daß sowohl die roten (Anthokyane) wie die gelben Flavonderivate (Anthochlore) aus schon vorhandenen, mehr minder farblosen Flavonkörpern durch gerade hier sich zahlreich abspielende Reduktions-, beziehungsweise Oxydationsvorgänge etc. entstehen. Dieses fast allgemeine und so verschiedenartige Vorkommen von Flavonen und deren Derivaten wirft ein neues Licht auf die Bedeutung dieser Körperklasse für die Pflanzenwelt. Welche chemische Stellung die Anthochlorfarbstoffe in der Reihe der Flavonabkömmlinge einnehmen, soll in einer im Gange befindlichen makrochemischen Untersuchung gezeigt werden.

Schließlich fühle ich mich gedrängt, Herrn Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch für das stete Interesse, das er den Untersuchungen entgegenbrachte, auch hier meinen ergebensten Dank auszusprechen. Herrn Assistenten Josef Kisser danke ich herzlich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Zusammenfassung.

In der ersten Mitteilung über Anthochlor wurde das Vorkommen und die Verbreitung von im Zellsaft gelösten, gelben Anthochlorfarbstoffen in den Blüten verfolgt, ihre Flavonnatur aufgedeckt und ihre Krystallisationsfähigkeit dargetan. Nun wurde ergänzend festgestellt:

[1] Molisch H., Über die Vergilbung der Blätter. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. 127, 1918, 1. H.

[2] Shibata K., Untersuchungen ....., l. c., I., II. u. III. Mitt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

1. Anthochlor findet sich auch in Früchten (*Citrus*-Schale), in Blättern und Stengeln (*Dahlia*, *Antirrhinum*, *Reseda*), im herbstlich gelbgefärbten und im vergilbten Laub.

2. Die schon von früheren Forschern festgestellten wasserlöslichen, gelben Farbstoffe in Blättern wurden unter einen Gesichtspunkt gebracht und ihr Zusammenvorkommen mit farblosen Flavonglykosiden (Anthokyanvorstufen) festgestellt.

3. Von bisher fraglichen Farbstoffen wurde bei Helichrysin und Safflorgelb die Anthochlornatur und Krystallisierbarkeit gezeigt. Der Werdegang des Helichrysins wurde in der Blüte verfolgt.

4. Der *Crocus*-Farbstoff wurde krystallisiert und seine Beziehungen zu den Anthochloren zu begründen versucht.

5. Endlich wurde ein merkwürdiges Zusammenvorkommen von Anthochlor und Gerbstoffderivaten, wahrscheinlich Katechuglukotannoiden, in derselben Zelle bei den gelben *Acacia*-Blüten gezeigt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Figurenerklärung.

Fig. 1. Stück eines Filamentes von *Acacia rostellifera*. *A*. Farblose Vakuolen im gelben Zellsaft.

Fig. 2. Stück eines Korollblattes von *Acacia rostellifera*. Die Gerbstoffvakuolen mit Osmiumsäure schwarz gefärbt.

Fig. 3. Stück eines Korollblattes von *Acacia falcata*. In den Gerbstoffvakuolen Körnchen mit Osmiumsäure blau gefärbt.

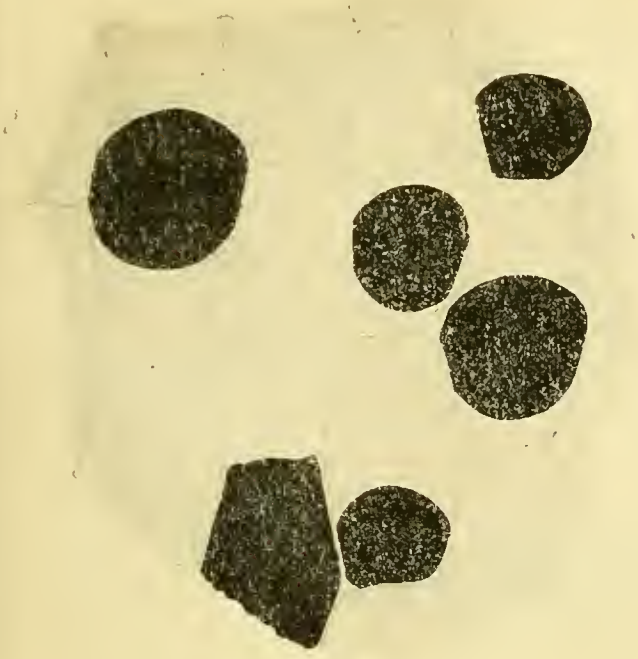
Fig. 4. Stück eines Querschnittes durch das Blatt von *Acacia rostellifera*. Die gerbstoffführenden Zellen mit Paradimethylaminobenzaldehyd + H_2SO_4 violett gefärbt.

Fig. 5. Krystallnadeln von Helichrysin. Aus Alkohol mit Äther gefällt.

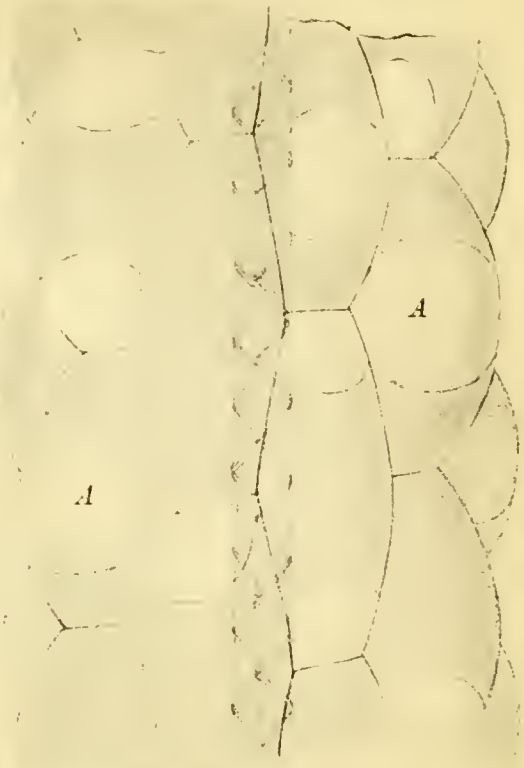
Fig. 6. Krystalle von Anilincrocetin.

Fig. 7. Krystallschollen und Nadelbüschel von Crocin aus alkoholischer Lösung durch Äther gefällt.

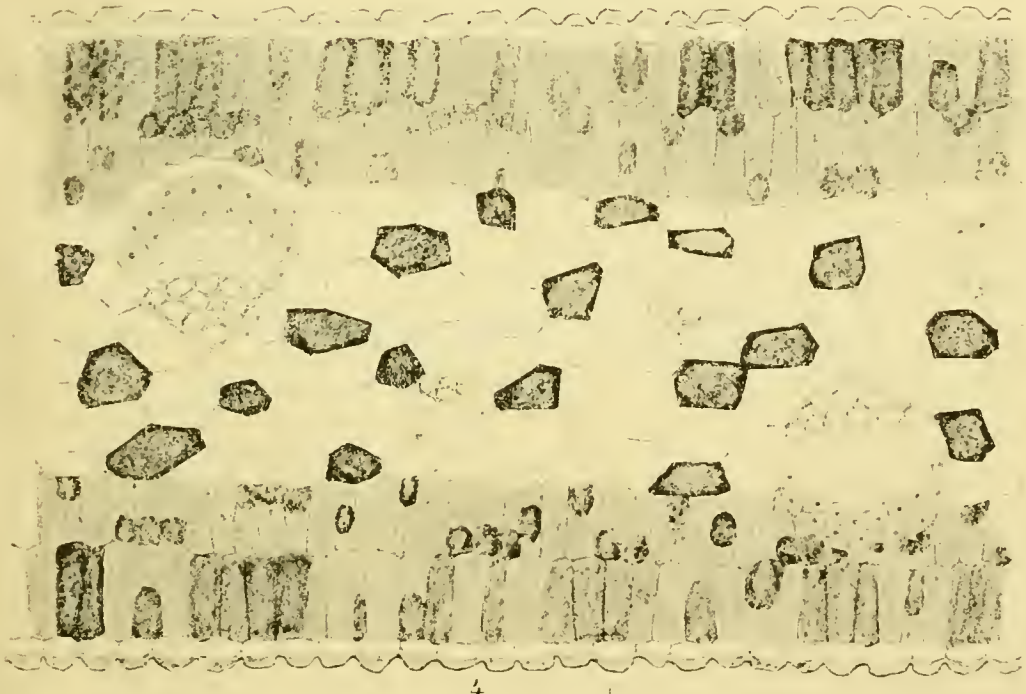
Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum



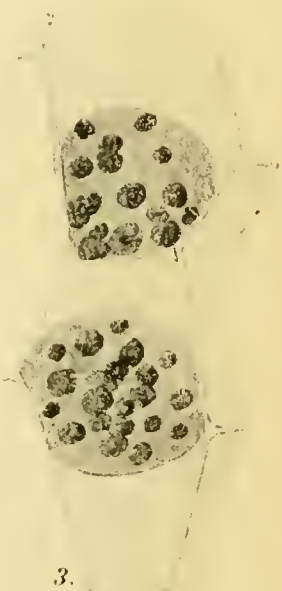
2.



1.



4.



3.

5.

6.

7.